Zum System $CaO - Al_2O_3 - CaSO_4 - H_2O$

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Johann-Wolfgang-Goethe-Universität

zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Walter Saffran

aus Fankfurt am Main

1941

Druckerei wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch,
Würzburg-Aumühle

Referent: Prof. Dr. R. Nacken.
Korreferent: Prof. Dr. R. Klement.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. September 1940.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551903_0110

Die kristallographischen und kristalloptischen Eigenschaften des anhydrischen Teiles der von E. Candlot (1892) entdeckten Verbindung $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot x\,H_2O$ stimmen in der Literatur der letzten 20 Jahre überein (C. W. Mylius 1932, Gmelin-Kraut 1933). Die Angaben über die Höhe des Wassergehaltes schwanken dagegen zwischen 30 und 36 H_2O. Außerdem wollen einige Forscher auch ein Hydrat mit 12 H_2O erhalten haben.

Andere Forscher haben Calciumaluminatsulfathydrate anderer Zusammensetzung angegeben (ref. C. W. Mylius 1932), doch konnte bisher nur das von Wm. Lerch, F. W. Ashton und R. H. Bogue (1929) gefundene $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$ als sicher existierend erwiesen werden.

Im Folgenden sollten die Höhe des Wassergehaltes sowie die Wasserbindungsverhältnisse dieser beiden bekannten Calciumaluminatsulfathydrate geprüft werden.

I. Wassergehalt und Wasserbindung des Salzes $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot x\,H_2O$.

a) Herstellung:

Die Herstellung des Salzes wurde zunächst nach den Angaben von C. W. Mylius (1932) versucht. Die Analyse der so hergestellten Präparate ergab einen Gehalt zwischen 2 und 2,5 $CaSO_4$. Reine Präparate wurden durch Zusatz größerer Gipswassermengen nach folgender Vorschrift erhalten.

Einer Mischung von 2000 ccm gesättigtem Gipswasser und 580 ccm gesättigtem Kalkwasser wurden unter Ausschluß von CO_2 und unter beständigem Rühren 120 ccm Aluminiumsulfatlösung (1,05 g Al_2O_3 pro Liter) tropfenweise zugegeben. Das Verhältnis der reagierenden Stoffe war $Al_2O_3 : CaO : CaSO_4 = 1 : 9 : 27$. Der Wassergehalt der erhaltenen Präparate betrug je nach Art der Trocknung 35 bis 30 H_2O. Tabelle I gibt die Analysenwerte.

Tabelle I. Analysen der Präparate von 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. x H_2O.

Vers.-Nr.	Gew. — % H_2O	Al_2O_3	CaO	SO_3	Summe	Molekularverhältnis Al_2O_3 : CaO : $CaSO_4$: H_2O			
7.	48,00	7,80	25,45	18,75	100,00	1,00	2,87	3,06	34,84
8.	45,20	8,15	27,70	19,02	100,07	1,00	3,21	2,97	31,38
9.	44,65	8,35	27,40	19,67	100,07	1,00	3,07	2,99	30,26

Das Salz kristallisiert in Nadeln (durchschnittliche Länge ca. 0,03 mm, Breite ca. 0,003 mm), meist in sphärolithischer Ausbildung. Bei 520-facher Vergrößerung zeigen die Nadeln sechsseitigen Querschnitt mit Basisflächen. Einzelne größere Kristalle lassen eine Abstumpfung der Prisma-Basis-Kanten erkennen. Die Nadeln zeigen gerade Auslöschung. Die Doppelbrechung beträgt — 0,004; die Brechungsexponenten sind $\omega_D = 1{,}463 \pm 0{,}003$, $\varepsilon_D = 1{,}459 \pm 0{,}003$.

Die optischen Konstanten waren innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit gleich für alle Präparate mit einem Gehalt von 30 bis 35 H_2O. Präparate mit 35 H_2O gaben bei längerem Aufbewahren ihr Wasser bis auf 31,5 H_2O ab. Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abb. 1) der Präparate mit 30 und 31,5 H_2O waren identisch.

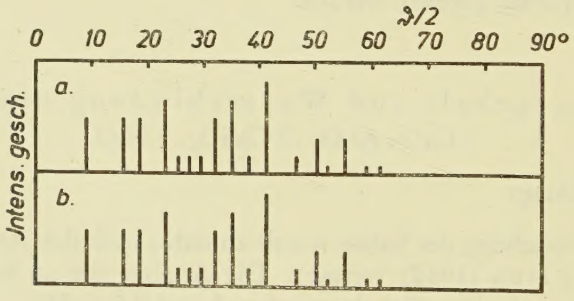


Abb. 1. Debye-Scherrer-Aufnahmen:
a) von 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 31,5 H_2O;
b) von 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O.

b) Entwässerung

Die Entwässerung (siehe P. Petri 1938) erfolgte in Druckintervallen von 0—5 mm Hg. Zur Kontrolle der Messungen wurde der Wasserverlust nach je 5 Volumvergrößerungen gravimetrisch nachgeprüft. Tab. II gibt die gefundenen Werte, während Abb. 2 den

Tabelle II. Entwässerung von $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,3\,CaSO_4\,.\,30\,H_2O$.

Anzahl der Volumvergrößerungen	Temp. °C	Substanzgewicht in mg	Gesamtwasserverlust in mg	mg H_2O	Molek. H_2O
				in der Substanz	
0	22	430,4	0,0	192,5	30,26
1	25	429,2	1,2	191,3	30,07
19	49	406,4	24,0	168,5	26,48
20	50	382,4	48,0	144,5	22,70
15	51	364,3	66,1	126,4	19,81
13	52	348,7	81,7	110,8	17,40
12	53	334,2	96,2	96,3	15,13
20	54	310,2	120,2	72,3	11,36
3	55				
2	56	304,2	126,2	66,3	10,42
2	57				
1	58				
1	59				
1	60	298,2	132,2	60,3	9,46
1	61				
1	62				
1	63				
1	64				
1	66	292,2	138,2	54,3	8,50
1	68				
1	70				
1	72				
1	75				
1	78	286,1	144,3	48,2	7,64
1	81				
1	84				
1	87				
1	90				
1	93	280,1	150,3	42,2	6,68
1	96				
1	99				
1	102				
1	105				
1	108	274,1	156,3	63,2	5,73
1	111				
1	115				
1	120				
1	125				
1	130	268,0	162,4	30,1	4,77
1	135				
1	140				
1	145				
1	151				
1	157	262,0	168,4	24,1	3,82
1	164				
1	171				
1	178				
1	184				
1	190	256,0	174,4	18,1	2,86
1	195				
1	201				
1	207				
1	212				
1	219	250,0	180,4	12,1	1,91
1	231				
1	245				
1	259				
1	274				
1	293	244,0	186,4	6,1	0,95
1	307				
1	322				
1	345				
1	370				
1	420	237,9	192,5	0,0	0,00

Verlauf der Entwässerungskurve zeigt. 430,4 mg eines Präparates, dessen Wassergehalt nach der Analyse 30,26 H_2O betrug, wurden eingewogen. Das Volumen des Tensimeters war 243,4 ccm, das entspricht 1,2 mg H_2O bei 5 mm Hg und 20° C.

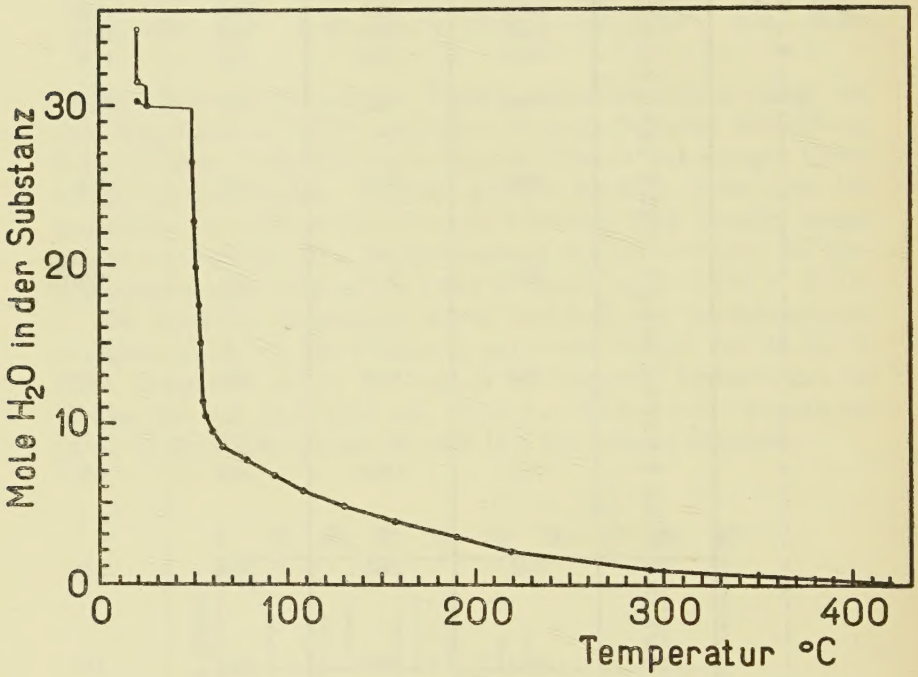


Abb. 2. Entwässerungskurve von 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O:
•——• Entwässerung des Salzes mit 30,26 H_2O;
p = 0 — 5 mm Hg (s. Tab. II);
o——o Entwässerung des Salzes mit 34,82 H_2O.

Wie Tab. II und Abb. 2 zeigen, setzt die Entwässerung des 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O erst bei 49° C ein. Bei langsamer Steigerung der Temperatur auf 55° C fällt die Kurve steil ab bis zu einem Wassergehalt der Substanz von 12 H_2O. Ohne scharfen Knick wird die Kurve allmählich flacher und erreicht bei 420° C die Temperaturachse.

Debye-Scherrer-Aufnahmen (Abb. 3) mit Cu-Antikathode der Substanz mit 12 H_2O zeigen noch die stärksten Linien des 30-Hydrates, jedoch verwaschen und etwas verschoben, während Aufnahmen der völlig entwässerten Substanz nur noch zwei diffuse Ringe zeigen. Das Kristallgebäude ist zerstört. Eine Neubildung bei der Temperatur von 420° C ist nicht zu erkennen.

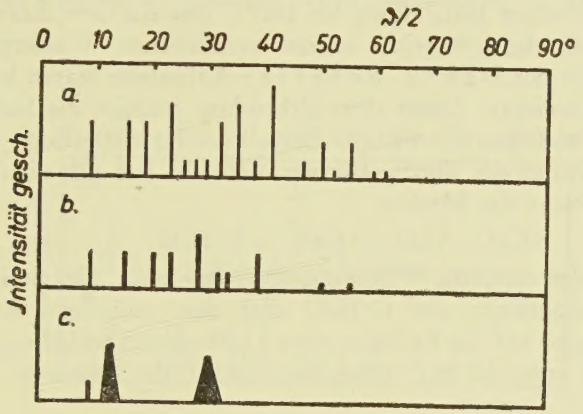


Abb. 3. Debye-Scherrer-Aufnahmen der Entwässerungsprodukte von 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O:

a) 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O zum Vergleich;
b) auf 12 H_2O entwässert;
c) völlig entwässert.

Die Entwässerungsprodukte stellen ein feines, mikroskopisch nicht näher bestimmbares Pulver dar. Das auf 12 H_2O entwässerte Präparat zeigt schwache Doppelbrechung, während die völlig entwässerte Substanz isotrop erscheint.

In weiteren Versuchen wurde das Salz 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$ . . 30 H_2O einer Erwärmung in gesättigter Wasserdampfatmosphäre unterworfen. Bei 50° C ergaben sich folgende Werte:

Substanzgewicht vor der Erwärmung	= 88,2 mg;
7 Stdn. erwärmt	= 88,0 mg;
weitere 19 Stdn. erwärmt	= 88,2 mg;
weitere 43 Stdn. erwärmt	= 88,2 mg.

Nach insgesamt 69-stündiger Behandlung mit gesättigtem Wasserdampf bei 50° C trat keine Gewichtsänderung ein. Das Röntgendiagramm war mit dem der unbehandelten Substanz identisch.

Eine Erwärmung auf 100° C in gesättigtem Wasserdampf ergab folgende Werte:

Substanzgewicht vor der Erwärmung	= 81,1 mg;
3 Stdn. erwärmt	= 52,4 mg;
weitere 4 Stdn. erwärmt	= 52,7 mg;
weitere 5 Stdn. erwärmt	= 52,9 mg.

Nach 3-stündiger Behandlung bei 100° C trat ein Gewichtsverlust von 35,4% ein, das entspricht einem verbliebenen Wassergehalt von 9,4 H_2O. In der Debye-Scherrer-Aufnahme waren keine Linien mehr nachweisbar. Unter dem Mikroskop erschien die Substanz isotrop, also auch hier ein völliger Zerfall des Kristallgitters.

Auf Grund der durchgeführten Versuche hat sich oberhalb Zimmertemperatur das Hydrat

$$3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,3\,CaSO_4\,.\,30\,H_2O$$

als die höchst mögliche Wässerungsstufe erwiesen. Der Steilabfall der Entwässerungskurve auf 12 H_2O und das veränderte Röntgendiagramm lassen auf die Existenz eines 12-Hydrates schließen. Eine Entwässerung unter 12 H_2O führt zum Zerfall der Substanz.

II. Wassergehalt und Wasserbindung des Salzes $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,CaSO_4\,.\,x\,H_2O$.

a) Herstellung:

Die Darstellung erfolgte nach W. Lerch, W. Ashton und H. Bogue (1929) (Herst. I). Anstatt Pentacalciumtrialuminat wurde zur Herstellung der benötigten Calciumaluminatlösung Tricalciumaluminat verwendet. Auch gelang die Darstellung aus Aluminiumsulfatlösung und Gipswasser durch Zusatz von Natronlauge (Herst. II). Die Analysen der nach beiden Verfahren hergestellten Salze gibt Tab. III.

Tabelle III. Analysen der Präparate von $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,CaSO_4\,.\,x\,H_2O$.

Herst.	Vers.-Nr.	Gew. —% H_2O	Al_2O_3	CaO	SO_3	CO_2	Summe	Molekularverhältnis Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$	$CaCO_3$	H_2O
I.	1.	32,40	15,54	38,00	11,05	3,01	100,00	1,00	3,09	0,90	0,45	11,80
	2.	34,00	16,60	36,20	13,15	—	99,95	1,00	2,95	1,01	—	11,60
II.	1.	32,85	15,95	37,95	13,21	—	99,96	1,00	3,00	1,05	—	11,60

Das Salz kristallisiert in hexagonalen Tafeln von etwa 0,03 mm Durchmesser (bei Herst. II 0,05 mm). Häufig sind Verwachsungen von zwei und mehr Individuen unter 60° mit einer Diagonalen als Zwillingsachse.

Bei gerader Auslöschung verhalten sich die Blättchen optisch einachsig negativ. Die Doppelbrechung beträgt 0,019; die Brechungsexponenten sind $\omega_D = 1{,}505 \pm 0{,}003$, $\varepsilon_D = 1{,}486 \pm 0{,}003$.

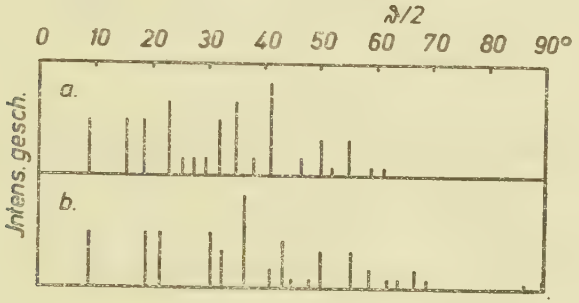


Abb. 4. Debye-Scherrer-Aufnahmen:

a) von 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O zum Vergleich;
b) von 3 CaO . Al_2O_3 . $CaSO_4$. 12 H_2O.

Die Debye-Scherrer-Aufnahme (Abb. 4) erwies sich verschieden von der des Salzes 3 CaO . Al_2O_3 . 3 $CaSO_4$. 30 H_2O.

b) Entwässerung:

Zur tensimetrischen Entwässerung wurden ebenfalls Druckintervalle von 0 bis 5 mm Hg gewählt. Nach je 5 Volumvergrößerungen wurde der Wasserverlust gravimetrisch nachgeprüft. Tabelle IV. gibt die gefundenen Werte, Abb. 5. zeigt den Verlauf der Entwässerungskurve.

Für die Entwässerung wurden 127,0 mg Substanz eingewogen. Das Volumen des Tensimeters betrug 188,4 ccm, das entspricht 0,93 mg H_2O bei 5 mm Hg und 20° C.

Die Entwässerung setzt bei 68° C ein und zeigt in ihrem Verlauf scharfe Knickpunkte bei 11 H_2O / 80° C und 10 H_2O / 120° C.

Tabelle IV. Entwässerung von $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,CaSO_4\,.\,12\,H_2O$.

Anzahl der Volumvergrößerungen	Temp. °C	Substanzgewicht in mg	Gesamtwasserverlust in mg	mg H_2O in der Substanz	Molek. H_2O in der Substanz
0	22	127,0	0,0	43,2	11,6
1	68	126,1	0,9	42,3	11,3
1	78				
1	80				
1	82				
1	86	122,3	4,7	38,5	10,35
1	99				
1	118				
2	123				
1	124	117,7	9,3	33,9	9,32
7	126	112,1	15,9	27,3	7,31
2	128				
2	132				
1	136	108,3	18,7	24,3	6,34
1	140				
1	145				
1	158				
1	170				
1	184	103,8	23,2	20,0	5,38
1	204				
1	206				
1	212				
1	218				
1	224	99,1	27,9	15,3	4,12
1	230				
1	235				
1	241				
1	253				
1	273	94,5	32,5	10,7	2,88
1	297				
1	322				
1	351				
1	390				
1	430	89,8	37,2	6,0	1,64
1	485				
1	527				
1	570				
1	612				
1	655	85,0	42,0	1,2	0,40
1	790				
1	950	83,7	43,3	0,0	0,00

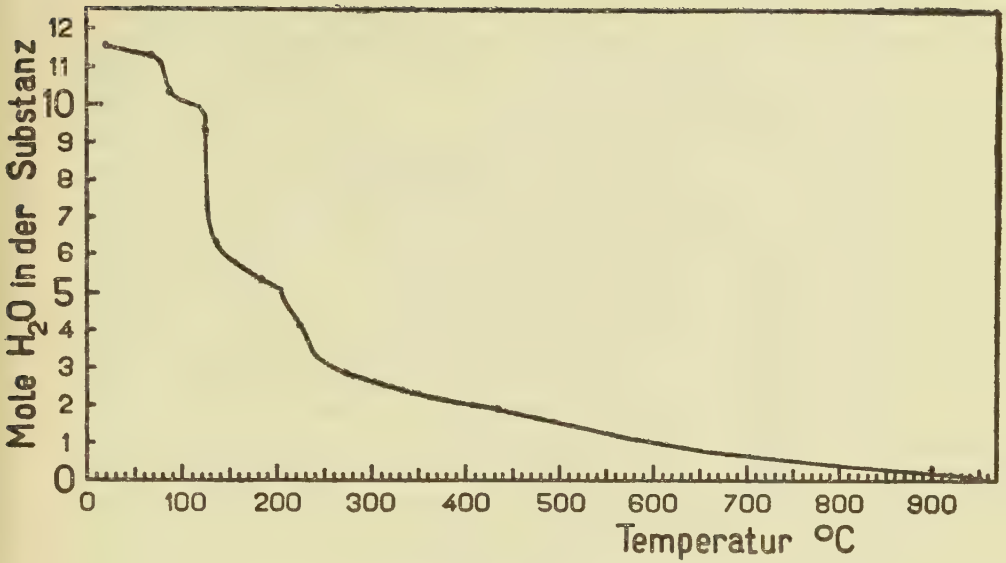


Abb. 5. Entwässerungskurve von 3 CaO . Al_2O_3 . $CaSO_4$. 12 H_2O.

Bis 6,5 H_2O / 132° C fällt die Kurve steil ab, wird dann flacher und zeigt bei 5,5 H_2O / 158° C nochmals einen schwachen Knickpunkt. Immer mehr abflachend erreicht sie bei 950° C die Temperaturachse.

Die röntgenographische Untersuchung (Abb. 6.) ergab die Identität des 11-Hydrates mit der Ausgangssubstanz, Erhaltung der stärksten Linien unter geringer Verschiebung für die Präparate mit 10, 6,5 und 5,5 H_2O, dagegen größere Abweichung bei der völlig wasserfreien Substanz.

Die Produkte aller Entwässerungsstufen des Salzes 3 CaO . Al_2O_3 . $CaSO_4$. 11,6 H_2O zeigten unter dem Mikroskop gleichbleibende Doppelbrechung. Die Bestimmung der Brechungsexponenten war wegen der geringen Größe der Individuen nicht möglich.

Das Salz wurde ebenfalls der Wärmebehandlung in gesättigter Wasserdampfatmosphäre bei 50° C und 100° C unterzogen.
Erwärmung auf 50° C:

Substanzgewicht vor der Erwärmung	= 33,6 mg;
7 Stdn. erwärmt	= 33,5 mg;
weitere 19 Stdn. erwärmt	= 33,8 mg;
weitere 43 Stdn. erwärmt	= 33,9 mg.

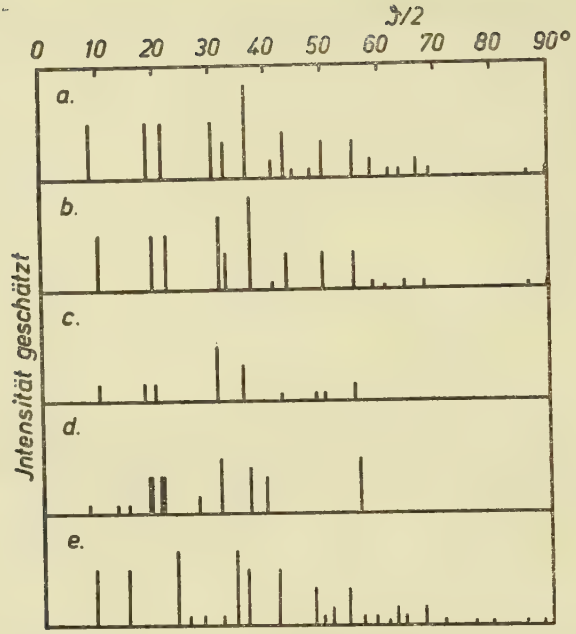


Abb. 6. Debye-Scherrer-Aufnahmen der Entwässerungsprodukte von $3\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,CaSO_4\,.\,12\,H_2O$:

a) Präparat mit $11\,H_2O$, identisch mit der Ausgangssubstanz;
b) Präparat mit $10\,H_2O$;
c) Präparat mit $6{,}5\,H_2O$;
d) Präparat mit $5{,}5\,H_2O$;
e) wasserfreies Präparat.

Die Gewichtszunahme von 0,3 mg = 0,89 % entspricht einem Wassergehalt von 11,92 H_2O, liegt jedoch innerhalb der Fehlergrenzen. Das Röntgendiagramm war dem der unbehandelten Substanz identisch.

Erwärmung auf 100° C:

Substanzgewicht vor der Erwärmung	= 28,6 mg;
3 Stdn. erwärmt	= 23,5 mg;
weitere 4 Stdn. erwärmt	= 23,6 mg;
weitere 5 Stdn. erwärmt	= 23,8 mg.

Nach 3-stündiger Behandlung trat ein Gewichtsverlust von 5,1 mg = 17,8 % ein, das entspricht einem restlichen Wassergehalt von 5,5 H_2O. Das Röntgendiagramm war dem des tensimetrisch auf 5,5 H_2O entwässerten Präparates identisch.

Der höchste Wassergehalt des Salzes 3 $CaO . Al_2O_3 . CaSO_4 . x H_2O$ oberhalb Zimmertemperatur ist 12 H_2O. Daneben kommen Hydrate mit 11 und 10 H_2O, ferner mit 6,5 und 5,5 H_2O vor. Ob dagegen das völlig entwässerte Präparat das anhydrische Salz ist, oder möglicherweise aus heterogenen Zerfallsprodukten desselben besteht, war noch zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurden Debye-Scherrer-Aufnahmen aller in Frage kommenden Stoffe angefertigt und verglichen. Diese sind: $CaSO_4$; 5 $CaO . 3 Al_2O_3$; 3 $CaO . Al_2O_3$; CaO und schließlich Al_2O_3. In Abb. 7 sind diese Diagramme zum Vergleich zusammengestellt. Wie dieser zeigt, sind die genannten Stoffe in dem wasserfreien Präparat nicht vorhanden. Man kann daher annehmen, daß ein einheitliches anhydrisches Salz vorliegt.

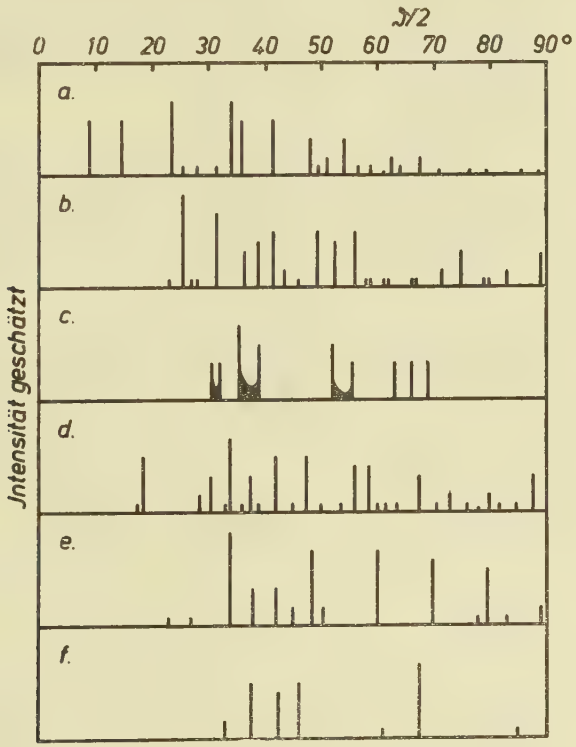


Abb. 7. Debye-Scherer-Aufnahmen von:

a) völlig entwässertem 3 $CaO . Al_2O_3 . CaSO_4 . 12 H_2O$;
b) $CaSO_4$ anhydr.;
c) CaO gebr. 1000° C;
d) 5 $CaO . 3 Al_2O_3$;
e) 3 $CaO . Al_2O_3$;
f) Al_2O_3.

III. Untersuchung der Bildungsbedingungen der Calciumaluminatsulfathydrate.

Es wurden drei Versuchsreihen durchgeführt:

Versuchsreihe I.

Tabelle V. gibt die Mischungsverhältnisse der in den einzelnen Versuchen reagierenden Ausgangsstoffe in Spalte 2, woraus sich die Molekularverhältnisse in Spalte 3 errechnen. In Spalte 4 sind die Versuchsbedingungen gegeben. Die Lösungsanalysen sind in Spalte 5, die Bodenkörperanalysen in Spalte 6 und 7 zusammengestellt. Die kristalline Zusammensetzung der Bodenkörper in Spalte 8 wurde auf Grund mikroskopischer Untersuchungen aus Spalte 7 errechnet. Die Werte der Spalten 5, 7 und 8 sind für 8-tägige Versuchsdauer in Abb. 8., für 30-tägige Versuchsdauer in Abb. 9 graphisch dargestellt.

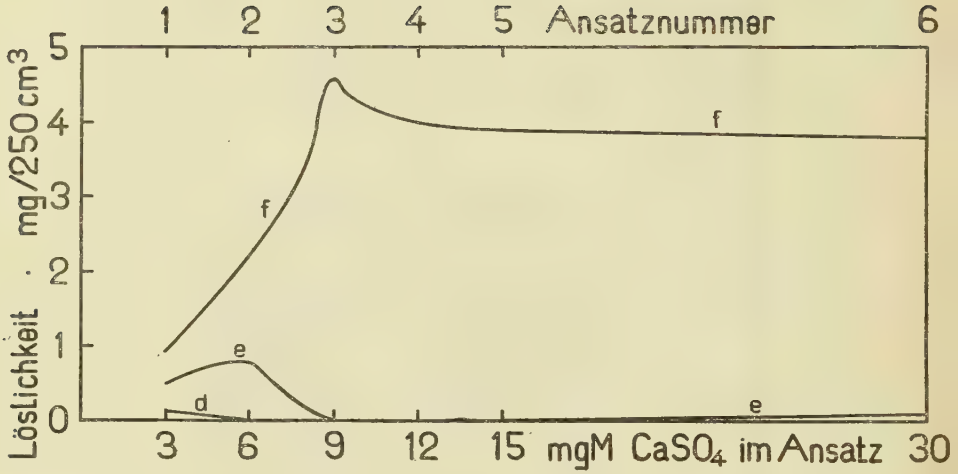
Versuchsreihen II. und III.

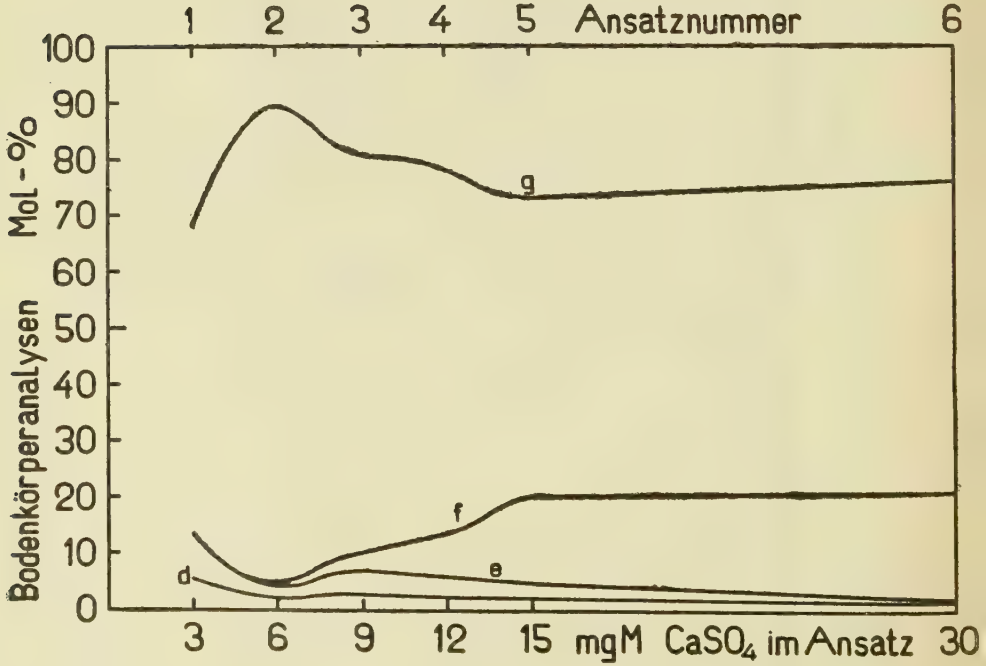
Die Daten der beiden Versuchsreihen sind in den Tabellen VI. und VII. zusammengestellt. Die Angaben in Spalte 7 sind auf Grund mikroskopischer Untersuchungen aus den Werten von Spalte 6 errechnet. Die Werte der Spalten 4, 6 und 7 sind für Versuchsreihe II. in Abb. 10., für Versuchsreihe III. in Abb. 11. dargestellt.

Nach 30 Tagen waren in den Lösungen aller Versuche nur je zwei Stoffe nachweisbar, während der dritte vollständig im Bodenkörper gebunden war. Bei Gegenwart von $CaSO_4$, auch im Unterschuß, bildete sich stets das Salz $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$; es entsteht dann außerdem $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7\,H_2O$, bei CaO-Überschuß auch $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$. Das Salz $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$ konnte in keinem Falle festgestellt werden.

Tabelle V. Versuchsreihe I.

Versuch Nr.	250 ccm H_2O + mg—Molek.			Molekularverhältnis			Schüttel-dauer Tg. bei 25° C	In 250 ccm Lösung sind mg—Moleküle			Die Bodenkörperanalyse:								Der Bodenkörper enthält Gewichts—%:		
											Gew.—%				Molekül—%						
	$Al_2(SO_4)_3$	H_2SO_4	$Ca(OH)_2$	Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$		Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$	Al_2O_3	CaO	SO_3	H_2O	Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$	H_2O	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 30H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$
1	2			3			4	5			6				7				8		
1	1	0	6	1	3	3	8	0,10	0,42	0,88	11,17	31,32	22,22	25,30	5,29	13,56	13,37	67,77	2,08	97,97	0,00
2	1	3	9	1	3	6	8	0,02	0,79	2,16	7,22	18,60	13,53	58,65	1,95	3,97	4,64	89,44	5,19	88,44	6,24
3	1	6	12	1	3	9	8	0,03	0,00	4,59	7,70	27,18	23,08	42,04	2,61	6,78	9,93	80,58	1,56	83,47	14,99
4	1	0	15	1	3	12	8		0,07	3,95	5,83	28,69	28,33	37,15	2,17	5,73	13,45	78,38	0,74	65,52	33,78
5	1	12	18	1	3	15	8		0,02	3,87	4,60	30,29	35,60	29,51	2,02	4,72	19,91	73,35	1,48	42,22	56,27
6	1	27	33	1	3	30	8		0,10	3,80	2,45	28,48	38,25	30,82	1,07	1,82	20,82	76,28	1,77	18,43	79,78
7	1	53	67	1	3	60	8		3,19	3,41	1,10	32,07	43,81	23,02	0,58	1,33	29,41	68,68	nicht berechnet!		
8	1	0	6	1	3	3	30	0,07		1,09	10,94	25,94	19,02	44,10	3,56	7,46	7,87	81,11	4,98	92,87	2,17
9	1	3	9	1	3	6	30	0,01		3,47	10,11	26,38	19,23	44,28	3,28	7,60	7,93	81,19	0,59	97,59	1,84
10	1	6	12	1	3	9	30	0,03		4,07	6,70	27,43	22,68	43,19	2,23	6,97	9,60	81,20	0,00	85,47	14,52
11	1	9	15	1	3	12	30		0,17	3,92	5,66	28,12	27,10	39,12	2,04	5,97	12,41	79,59	0,00	69,15	30,86
12	1	12	18	1	3	15	30		0,00	4,03	6,25	28,99	31,72	33,04	2,45	5,01	16,42	76,03	3,23	49,75	47,02
13	1	27	33	1	3	30	30		1,29	3,56	2,71	30,69	39,47	27,13	1,28	2,62	23,70	72,40	1,33	22,71	75,95
14	1	57	63	1	3	60	30		3,61	3,40	1,28	31,76	43,12	23,84	0,65	1,46	23,31	69,57	nicht berechnet!		


1 2 3 4 5 Ansatznummer 6
Löslichkeit · mg/250cm³
0 1 2 3 4 5
f
f
e
d
e
3 6 9 12 15 mgM CaSO4 im Ansatz 30


1 2 3 4 5 Ansatznummer 6
Bodenkörperanalysen Mol-%
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
g
f
e
d
3 6 9 12 15 mgM CaSO4 im Ansatz 30

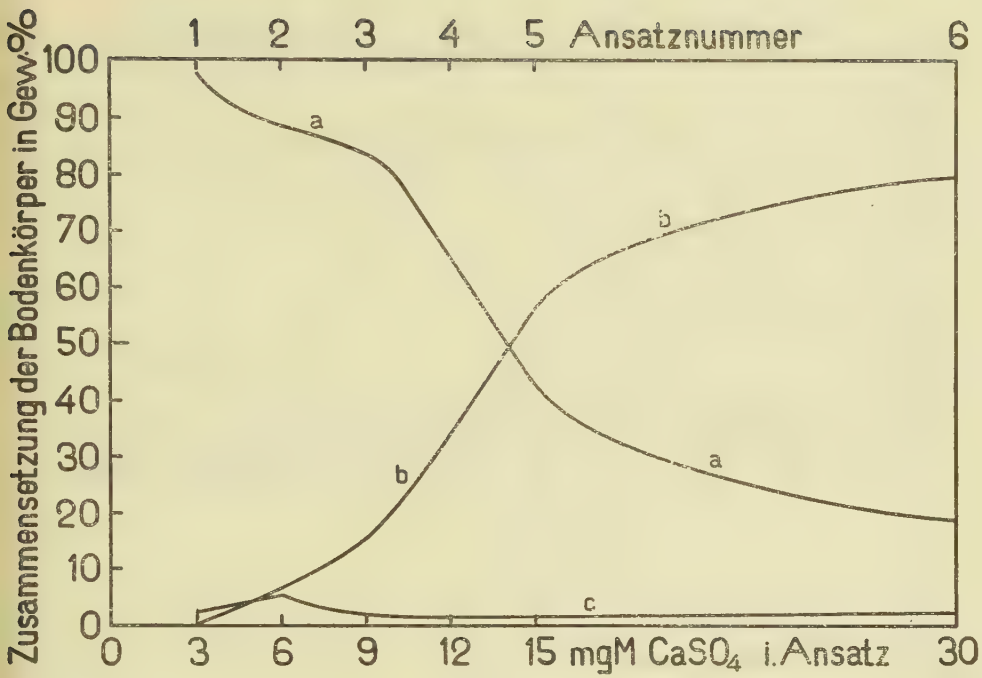


Abb. 8. Lösungs- und Bodenkörperanalysen und krist. Zusammensetzung der Bodenkörper.

Versuchsreihe I. nach 8 Tagen:

a) $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$;

b) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$;

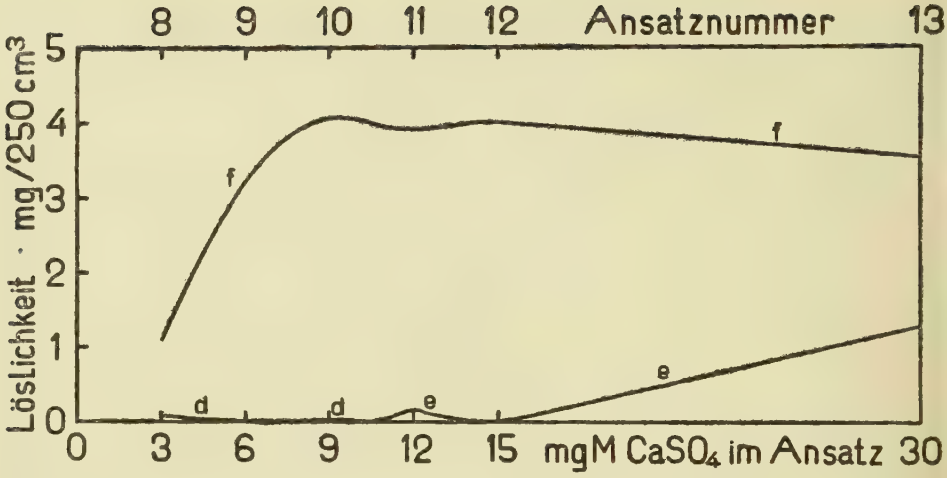
c) $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$;

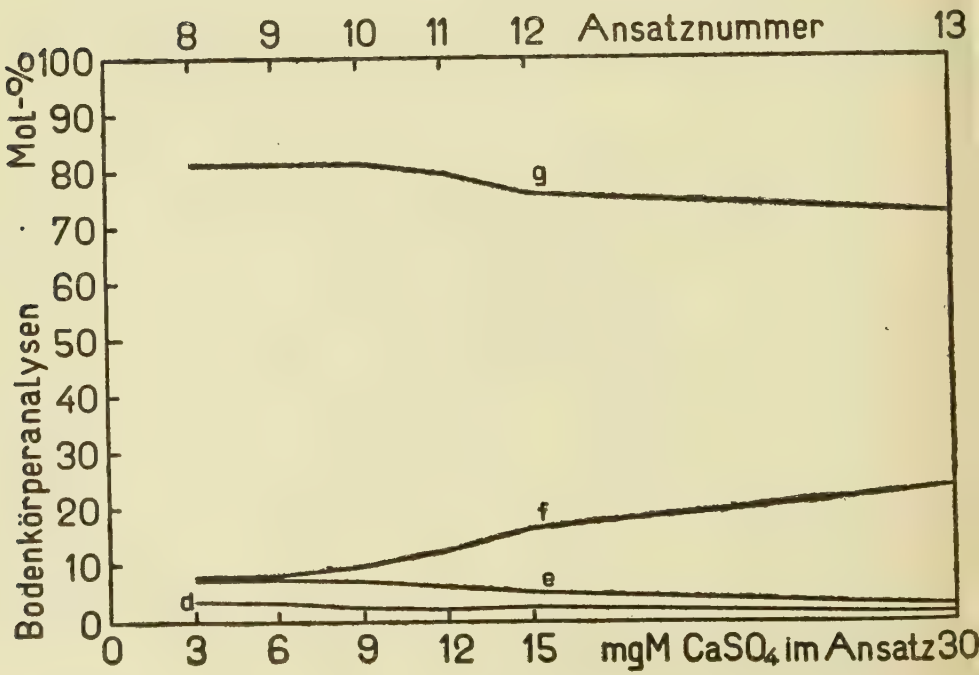
d) Al_2O_3;

e) CaO;

f) $CaSO_4$;

g) H_2O.


8 9 10 11 12 Ansatznummer 13
Löslichkeit · mg/250 cm³
0 1 2 3 4 5
f
f
d
d
e
e
0 3 6 9 12 15 mgM CaSO4 im Ansatz 30


8 9 10 11 12 Ansatznummer 13
Bodenkörperanalysen · Mol-%
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
g
f
e
d
0 3 6 9 12 15 mgM CaSO4 im Ansatz 30

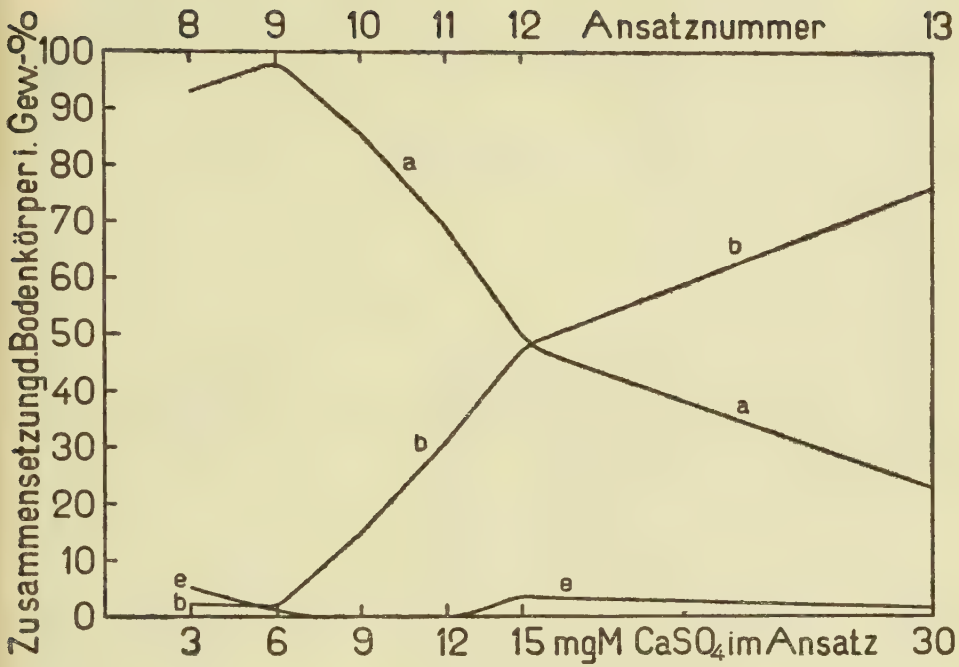


Abb. 9. Lösungs- und Bodenkörperanalysen und krist. Zusammensetzung der Bodenkörper.

Versuchsreihe I. nach 30 Tagen:

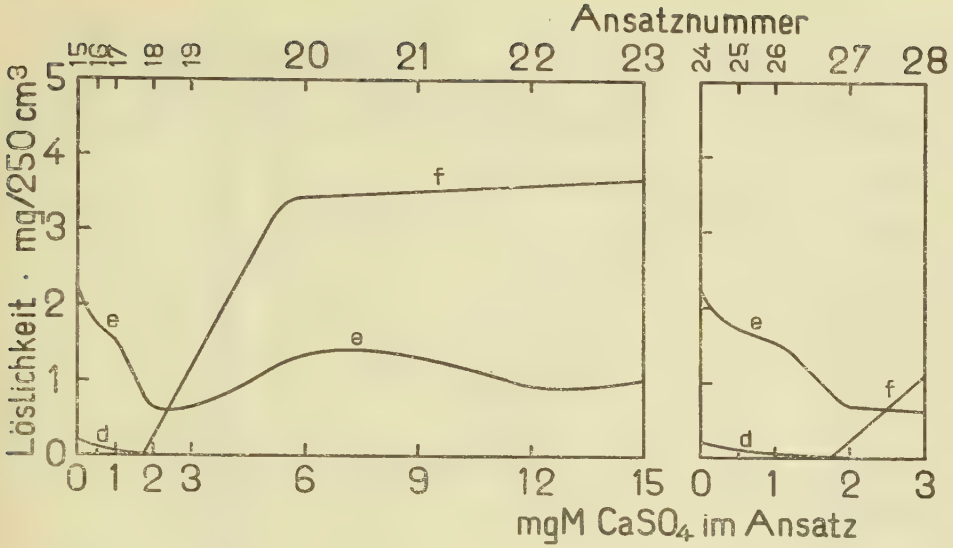
a) $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$;
b) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$;
c) $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$;
d) Al_2O_3;
e) CaO;
f) $CaSO_4$;
g) H_2O.

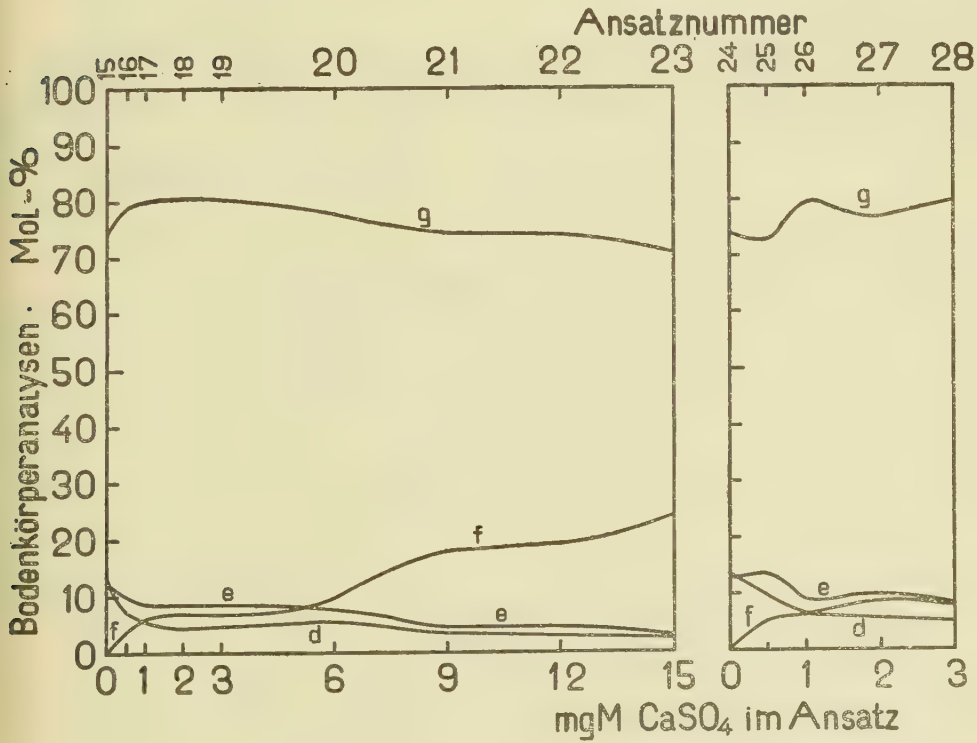
Tabelle VI. Versuchsreihe II.

Versuch Nr.	250 ccm H_2O + mg-Molek $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	CaO	$CaSO_4$	Schüttel-dauer Tg. bei 25° C	in 250 ccm Lösung sind mg-Molekülе Al_2O_3	CaO	CaSO	Die Bodenkörperanalyse: Gew. — % Al_2O_3	C_1O	SO_3	H_2O	Molekül — % Al_2O_3	CaO	$CaSO_4$	H_2O	Der Bodenkörper enthält Gewichts — % $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$	$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$	$2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$	$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$	$CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$
1	2			3	4			5				6				7				
15	1	3	0	30	0,20	2,27		40,04	20,44		39,52	13,31	12,35		74,34	34,6		65,4		
16	1	3	½	30	0,10	1,70		22,12	24,10	9,79	43,99	7,03	9,96	3,96	79,06	13,7		34,2	52,6	
17	1	3	1	30	0,09	1,53		16,97	24,58	14,34	44,11	5,45	8,49	5,87	80,19	10,5		14,0	75,5	
18	1	3	2	30	0,02	0,65	0,19	13,19	25,88	16,48	44,45	4,23	8,36	6,73	80,68	5,6		8,4	86,0	
19	1	3	3	30		0,61	1,21	14,16	25,81	16,22	43,81	4,58	8,50	6.68	80,23	6,8		9,3	83,9	
20	1	3	6	30		1,34	3,55	15,00	25,78	20,80	38,42	5,37	7,47	9,48	77,85	11,6			79,5	8,9
21	1	3	9	30		1,32	3,58	8,00	28,73	32,56	30,71	3,42	4,39	17 72	74,26	6,6			41,3	52,1
22	1	3	12	30		0,87	3,69	5,94	29,49	34,42	30,15	2,58	4,25	19,04	74,13	4,0			39,0	57,0
23	1	3	15	30		0,99	3,65	4,89	30,37	38,84	26,00	2,36	2,78	23,87	71,00	4,5			23,0	72,5
24	1	3	0	60	0,20	2,26		40,21	20,56		39,23	13,42	12,46		74,09	34,6		65,4		
25	1	3	½	60	0,11	1,65		25,47	27,79	10,68	35,06	9,28	13,46	4,96	72,31	14,5		35,2	50,3	
26	1	3	1	60	0,11	1,53		18,28	24,27	14,25	43,20	5,96	8,46	5,91	79,66	10,1		13,4	76,5	
27	1	3	2	60		0,64	0,21	15,39	27,94	18,13	38,54	5,41	9,75	8,31	76,72	7,6		7,0	85,4	
28	1	3	3	60		0,61	1,08	14,11	25,66	17,92	42,31	4,70	7,94	7,60	79,76	8,8		1,8	89,4	

Tabelle VII. Versuchsreihe III.

29	1	4	0	30	0,07	1,62		28,03	40,19		31,78	9,98	26,01		64,02	2,7	78,3	19,0		
30	1	4	½	30	0,11	1,93		22,24	32,33	9,22	36,21	7,78	16,45	4,10	71,64	1,3	1,6	52,7	44,4	
31	1	4	1	30	0,10	1,85		18,59	32,11	13,02	36,28	6,59	14,81	5,87	72,73	0,6		37,9	61,5	
32	1	4	2	30		1,55	0,09	11,44	25,95	15,80	46,81	3,36	8,36	6,22	81,88	1,9		12,4	85,7	
33	1	4	3	30		0,89	2,30	16,99	31,53	12,99	38,49	5,82	13,96	5,66	74,56	1,8		11,0	87,2	
34	1	4	6	30		0,82	3,14	10,55	27,08	18,54	43,83	3,43	8,32	7,67	80,60	2,5		3,4	94,1	
35	1	4	9	30		0,93	3,66	7,69	28,46	25,48	38,37	2,66	7,31	11,22	78,81	0,7			82,3	17,0
36	1	4	12	30		0,81	3,74	6,21	29,87	31,50	32,42	2,55	5,82	16,44	75,20	2,1			55,7	42,2
37	1	4	15	30		2,67	3,09	5,26	30,87	39,54	24,33	2,64	2,90	25,29	69,17	4,9			22,8	72,3
38	1	4	30	30		3,37	3,42	2,47	31,76	43,84	21,93	1,34	1,04	30,29	67,33	2,7			7,5	89,8


Ansatznummer
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28
Löslichkeit · mg/250 cm³
0 1 2 3 4 5
f
e
e
d
0 1 2 3 6 9 12 15
0 1 2 3
mgM CaSO4 im Ansatz


Ansatznummer
15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28
Bodenkörperanalysen · Mol-%
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
g
f
e
e
f
d
e
f
d
0 1 2 3 6 9 12 15
0 1 2 3
mgM CaSO4 im Ansatz

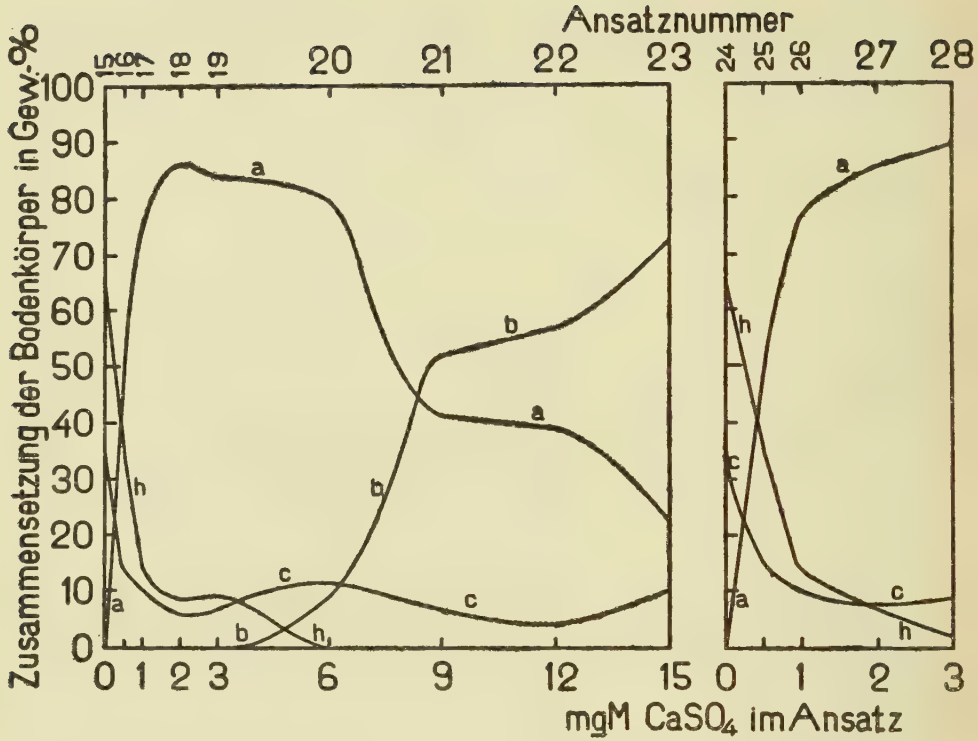


Abb. 10. Lösungs- und Bodenkörperanalysen und krist. Zusammensetzung der Bodenkörper.

Versuchsreihe II. nach 30, bezw. 60 Tagen:

a) $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$;

b) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$;

c) $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$;

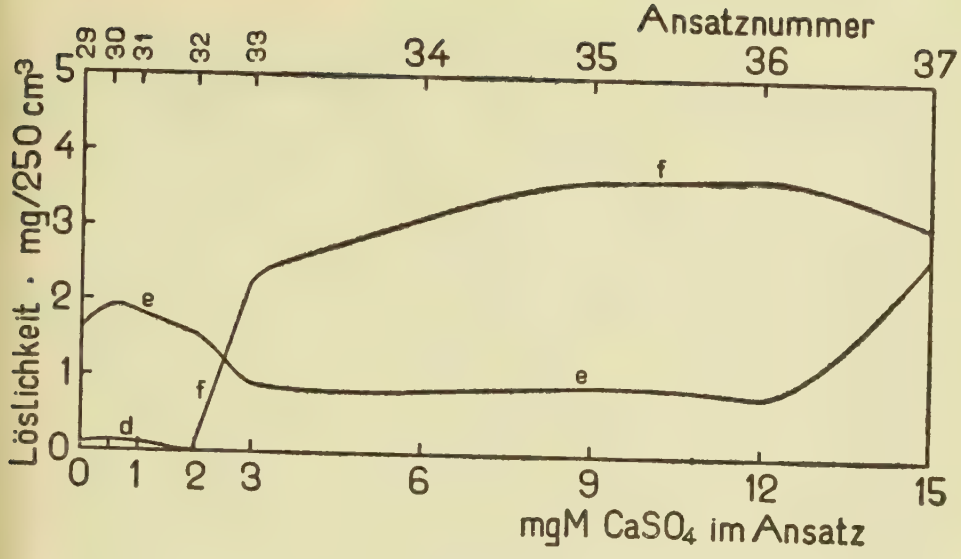
d) Al_2O_3;

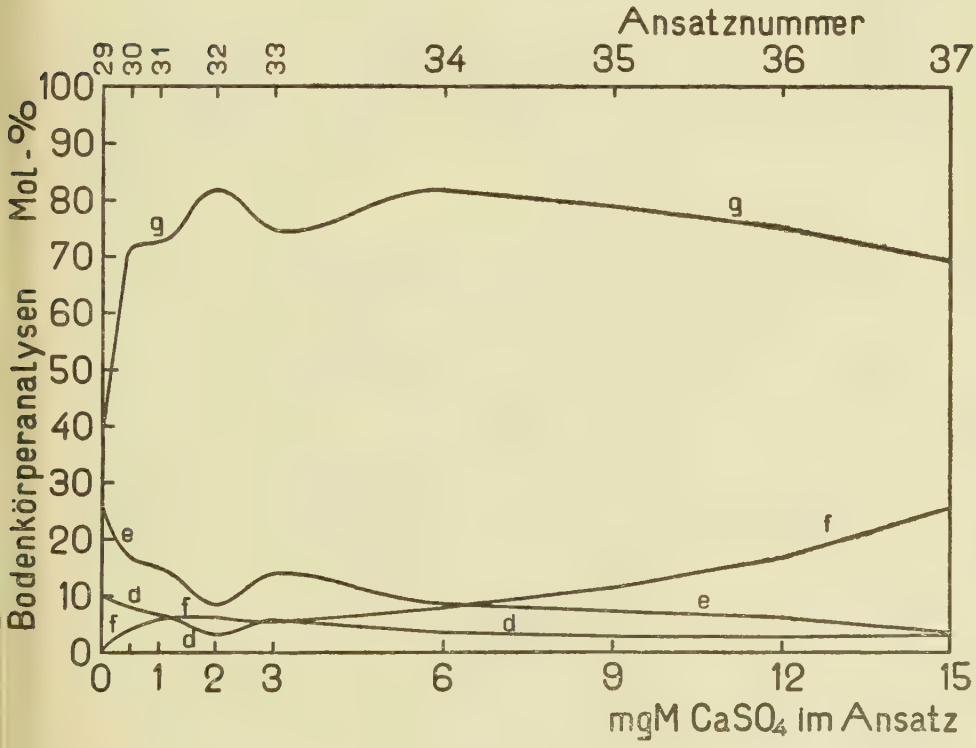
e) CaO;

f) $CaSO_4$;

g) H_2O;

h) $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7\,H_2O$.


Ansatznummer
29
30
31
32
33
34
35
36
37
Löslichkeit · mg/250 cm³
0
1
2
3
4
5
e
f
d
f
e
0
1
2
3
6
9
12
15
mgM CaSO4 im Ansatz


Ansatznummer
29
30
31
32
33
34
35
36
37
Bodenkörperanalysen Mol-%
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
g
g
e
f
d
f
f
d
e
d
0
1
2
3
6
9
12
15
mgM CaSO4 im Ansatz

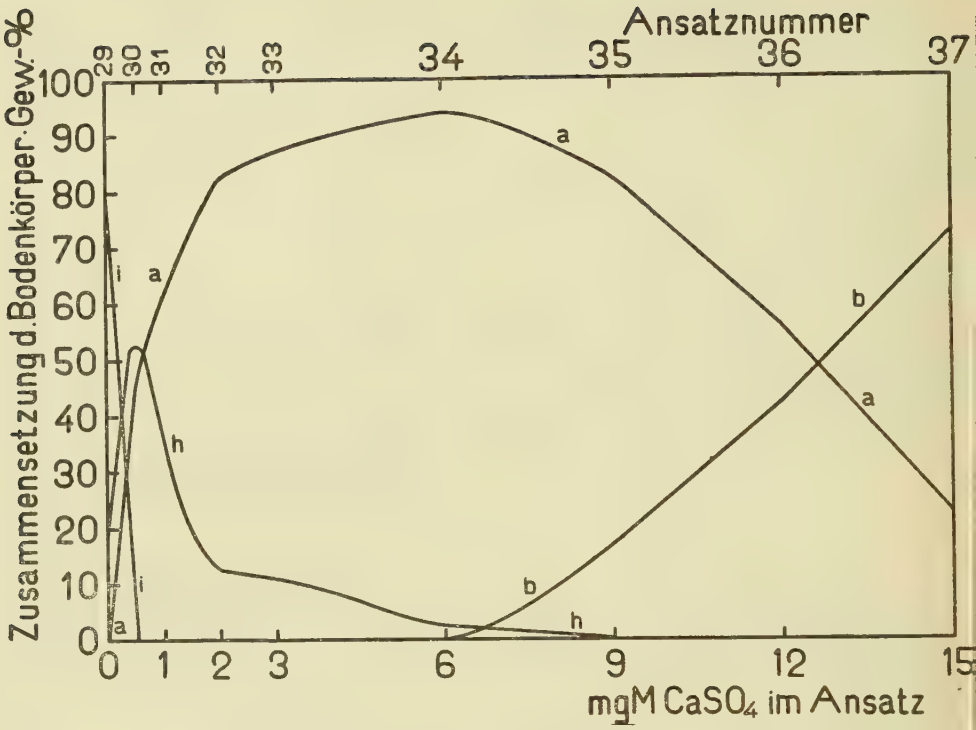


Abb. 11. Lösungs- und Bodenkörperanalysen und krist. Zusammensetzung der Bodenkörper.

Versuchsreihe III. nach 30 Tagen:

a) $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$;

b) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$;

c) $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$;

d) Al_2O_3;

e) CaO;

f) $CaSO_4$;

g) H_2O;

h) $2\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7\,H_2O$;

i) $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,H_2O$.

IV. Zusammenfassung.

Die beiden Salze

$3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$ und
$3\,CaO \cdot .Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$

wurden rein dargestellt. Beide kristallisieren hexagonal, in Nadeln (Prismen) bezw. Tafeln , und stimmen in ihren optischen Daten mit den in der Literatur gegebenen Werten überein.

Der höchstmögliche Wassergehalt der Verbindung

$$3\,Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot x\,H_2O$$

bei Zimmertemperatur beträgt 30 HO_2. Die Existenz eines Hydrates mit 12 H_2O ist wahrscheinlich. Eine Entwässerung unter 12 H_2O führt zum Zerfall der Verbindung.

Der Wassergehalt der Verbindung $3\,CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot x\,H_2O$ wurde analytisch mit 11,6 H_2O bestimmt. Hydratstufen wurden mit 12; 11; 10; 6,5 und 5,5 H_2O gefunden. Das völlig entwässerte Salz ist möglicherweise eine anhydrische Verbindung.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kalk, Tonerde und Gips bildet sich unter der Einwirkung des Wassers stets das Salz

$3\,Ca \cdot Al_2O_3 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 30\,H_2O$.

Vorliegende Arbeit wurde im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Nacken in der Zeit von November 1937 bis März 1940 ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer möchte ich auch an dieser Stelle für die Überlassung des Themas, die ständige Förderung meiner Arbeit sowie für das mir persönlich stets entgegengebrachte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Herrn Dozent Dr. R. Mosebach, sowie Herrn Prof. Dr. R. Klement herzlich für die Unterstützung bei der Anfertigung der Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Literaturverzeichnis.

1) Candlot, F.: Ref. Tonind. Ztg. 16 (1892), S. 682.
2) Forsén, L.: Über die chemische Wirkung von Gips und anderen Abbindeverzögerern auf Portlandzementklinker. Zement 19 (1930), S. 1155.
3) Forsén, L.: Die Chemie des Portlandzementes in komplexchemischer Darstellung. Zement 22 (1933), Heft 6—8.
4) Gmelin-Kraut: Handbuch der anorganischen Chemie. Aluminium 35 (B), (1933).
5) Hüttig, G. F.: Apparat zur gleichzeitigen Druck- und Raummessung von Gasen. Zschr. anorg. Chem. 114 (1920), S. 161.
6) Klein, A. A., u. Phillips, A. J.: The Hydration of Portland Cement. Bur. Stand. Techn. Paper 43 (1914).
7) Koyanagi, K.: Hydratation von Kalkaluminat im Portlandzement. Zement 20 (1931), S. 1016.
8) Kühl, H., u. Albert, H.: Der Einfluß der Temperatur auf die Bildung des Calcium-Sulfat-Aluminates. Zement 12 (1923), S. 279.
9) Lea, F. M., u. Desch, C. H.: Die Chemie des Zementes und Betons. (1937).
10) Lerch, Wm., Ashton, F. W., u. Bogue, R. H.: The Sulfoaluminates of Calcium. Bur. Stand. Journ. Res. 2 (1929).
11) Michaëlis, W.: Der Zementbazillus. Tonind. Ztg. 16 (1892), S. 105.
12) Mylius, C. W.: Über Calciumaluminathydrate und deren Doppelsalze. Acta akad. Aboënsis VII, 3 (1932).
13) Petri, P.: Untersuchungen über wasserhaltige Calcium-Aluminate. Diss. (1938).

Lebenslauf.

Am 17. Dezember 1912 wurde ich Walter Hermann Josef Saffran zu Frankfurt a. M. als Sohn des Bankkaufmanns Hermann Saffran und seiner Ehefrau Carla, geb. Böttger, geboren. In Hofheim (Taunus) besuchte ich von 1919—1926 die Grundschule und die damals nicht voll ausgebaute Realschule. Das Examen der mittleren Reife legte ich an der Lenderschen Lehranstalt zu Sasbach b. Achern (Baden) ab, das Abiturientenexamen an der Rotteck-Oberrealschule zu Freiburg im Breisgau. Von Ostern 1932 bis Ostern 1933 war ich als Praktikant bei der Firma Voigt & Haeffner A.-G. in Frankfurt a. M. tätig. Anschließend immatrikulierte ich mich an der Universität Frankfurt a. M. und widmete mich dem Studium der Mineralogie, Chemie und Physik.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten: J. v. Braun, W. Borsche, Wilh. Jander, R. Klement, W. Meissner, R. Mosebach, R. Nacken, R. Schwarz, O. z. Strassen.